



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 436 923 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90125395.5

(51) Int. Cl.⁵: F16L 11/118

(22) Anmeldetag: 23.12.90

(30) Priorität: 09.01.90 DE 4000434

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.07.91 Patentblatt 91/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

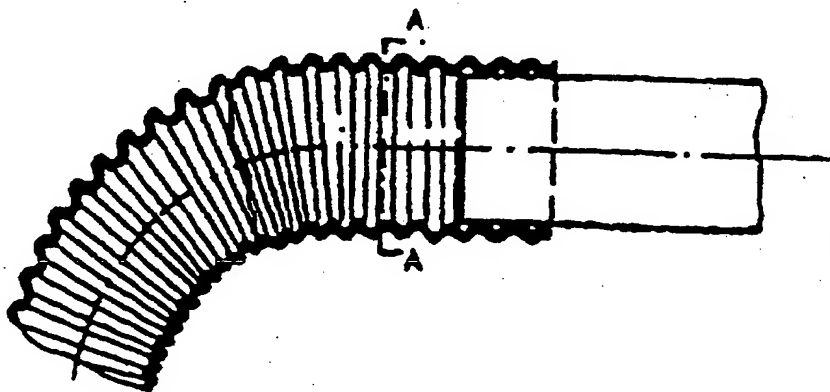
(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG
Selnastrasse 16
CH-8001 Zürich(CH)

(72) Erfinder: Kerschbaumer, Franz, Dr. rer. nat.,
Dipl.-Chem.
Ringstrasse 54
CH-7000 Chur(CH)

(54) Flexible Kühlflüssigkeitsleitungen.

(57) Flexible Kühlflüssigkeitsleitung für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren, die aus mehreren Schichten aus verschiedenen Polymeren aufgebaut ist, die zumindest an ihren Berührungsflächen miteinander verträglich sind. Die auf der Innenseite liegende Schicht besteht aus einem gegenüber dem Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Material, während die äussere Schicht aus einem Material mit einer den jeweiligen Erfordernissen angepassten Berstdruckfestigkeit hergestellt ist. Dabei macht die Wandstärke der berstdruckfesten äusseren Schicht 25% bis 95% der Gesamtwandstärke aus.

FIG. 1



EP 0 436 923 A2

BEST AVAILABLE COPY

Xerox Copy Centre

FLEXIBLE KÜHLFLÜSSIGKEITSLEITUNG

Die Erfindung betrifft eine flexible Kühlflüssigkeitsleitung mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren. Mit dem Begriff flexibel wird zum Ausdruck gebracht, dass solche Leitungen auch um enge Krümmungsradien gebogen werden können, obwohl zur Herstellung relativ steife Polymere verwendet werden.

- 5 Gemäss Stand der Technik werden für Kühlflüssigkeitsleitungen mit Fasergewebe verstärkte Gummileitungen eingesetzt. Solche bevorzugt für Fahrzeugmotoren eingesetzten Gummileitungen haben den Nachteil, dass sie einerseits relativ teuer sind und trotzdem nicht den Anforderungen, besonders bei im Motorraum entstehenden hohen Temperaturen, vollständig gewachsen sind. Nach einer Betriebsdauer, die ca. 100'000 Fahrkilometern entspricht, fallen die mechanischen Eigenschaften bereits stark ab. Noch
 10 kritischer wird die Stabilität von Kühlwassergummileitungen für zukünftige Automotoren, die die Temperaturen im Motorraum noch weiter ansteigen lassen als bisher, wodurch der Abfall der mechanischen Eigenschaften zusätzlich beschleunigt wird. Es sind deshalb völlig neuartige Lösungen erforderlich.

- Kühlwasserleitungen, bestehend aus einer einzigen Polymerschicht, sog. Monoleitungen, finden bisher ebenfalls nur begrenzte Einsatzmöglichkeiten. Leitungen aus Polyolefinen zeigen oberhalb von 100° C eine ungenügende Berstdruckbeständigkeit. Zudem neigen Polyolefine zur Spannungsrisskorrosion gegenüber
 15 Ölen und Fetten. Polyamid-Monoleitungen weisen oberhalb von 100° C eine ungenügende Hydrolysebeständigkeit auf.

- Zudem wird durch die starke Quellen von Polyamid in Kühlflüssigkeiten die Berstdruckbeständigkeit herabgesetzt. Aus diesem Grunde wird nur glasfaserverstärktes Polyamid für Teile eingesetzt, die direkt mit
 20 Kühlflüssigkeit in Kontakt kommen, da die Glasfasern den Verlust an mechanischen Eigenschaften, z.B. durch Quellung, teilweise kompensieren können. Glasfaserverstärkte Rohre sind jedoch nicht flexibel.

- Es bestand daher die Aufgabe, Kühlflüssigkeitsleitungen zu schaffen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen. Diese Aufgabe wird gelöst durch die flexible Kühlflüssigkeitsleitung gemäss Anspruch 1 und ihre Herstellung gemäss Anspruch 16, wobei sich für den Einsatz als Kühlflüssigkeitsleitungen für Motoren,
 25 speziell Fahrzeugmotoren besonders Rohre mit ringförmig oder spiralförmig gewellter Wandung eignen. Ein Vorteil besteht darin, dass eine erfindungsgemässe Kühlflüssigkeitsleitung ohne zusätzliche Verstärkung, wie sie bei den bekannten Gummileitungen erforderlich ist, auskommt.

- Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Mehrschichtrohre mit einer Kombination von unterschiedlich wirksamen Schichten aus geeigneten Polymeren, z.B. mit einer für Kühlmittel inerten, nicht
 30 quellbaren Innenschicht und einer steifen, tragenden, besonders berstdruckfesten Aussenschicht, die genannten Mängel nicht aufweisen. Diese Schichten müssen miteinander verträglich oder durch eine mit den beiden Schichten verträgliche Zwischenschicht verbunden sein. Solche erfindungsgemässen Rohre werden bevorzugt durch Coextrusion aus den Polymerkomponenten hergestellt. Besonders bevorzugt sind Mehrschichtrohre mit polyolefinischer Innenschicht und Polyamid als Aussenschicht. Durch die polyolefinische im Kühlmittel nicht quellbare Innenschicht wird eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit gewährleistet. Polyamid in der Aussenschicht gewährleistet eine hohe Berstdruckbeständigkeit und lässt die von den Automobil-Herstellern geforderten 8 bar/120° C leicht erreichen, so dass die für Kühlflüssigkeitsleitungen aus Gummi unumgängliche Fasergewebe-Verstärkung entfallen kann.

- Die erforderliche Flexibilität, die sich aus der Notwendigkeit ergibt, auf engem Raum starke Leitungs-
 40 Krümmungen zu ermöglichen, ist durch sog. Wellrohre erreichbar, deren Wandung durch nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren z.B. ringförmig oder spiralförmig gewellt wurde.

- Die erfindungsgemäss gewellten Rohre sind wesentlich flexibler als die verstärkten Gummileitungen nach dem Stand der Technik. Erfahrungsgemäss führt das Verbiegen von glatten Rohren aus festen polymeren Materialien bei grösseren Durchmessern zum Verknicken. Das ist besonders für glatte Leitungen
 45 mit mehr als 15 mm Innendurchmesser aus erfindungsgemässen Polymeren und für solche mit mehr als 0,4 mm Gesamtwandstärke von Bedeutung. Der Anteil der berstdruckfesten Aussenschicht beträgt dabei bevorzugt 25% bis 95% dieser Gesamtwandstärke.

Zusätzliche Vorteile solcher erfindungsgemässen Leitungen sind nicht nur das geringere Gewicht sondern auch die geringeren Rohstoff- und Herstellungskosten.

- 50 Berstdruckfeste Materialien für die Aussenschicht sind besonders Polyamide, bevorzugt Homo- oder Copolyamide aus linearen aliphatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, z.B. aus Laktamen, Aminocarbonsäuren oder Diaminen und Dicarbonsäuren, oder solche aus aromatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, z.B. alkylierte oder nicht alkylierte aromatische Diamine oder Dicarbonsäuren oder solche aus cycloaliphatischen Monomeren, wie z.B. alkylierte oder nicht alkylierte Diamine oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 20 C-Atomen, mit einem oder mehreren Cyclohexan-Ringen, die ihrerseits über Alkylengruppen

verbunden sein können. Beispielhaft genannt seien die semikristallinen Polyamide der Reihe PA 6 bis PA 12 und der Reihen PA 6,6 bis PA 6,12 sowie PA 12,6 bis PA 12,12. Es eignen sich auch Mischungen und Blends der genannten Polyamide, wobei Qualitäten mit Viskositäten über 10'000 Pa.s (Pascalsekunden) besonders bevorzugt sind.

- 5 Inerte, quellungsbeständige Polymere für die Innenschicht sind halogenierte oder nicht halogenierte Homo- oder Copolyolefine, deren Mischungen oder Blends. Bevorzugt sind neben Homopolyolefinen die Copolyolefine des Ethylen bzw. Propylen mit weiteren α - Olefinen. Geeignet sind chlorierte, besonders auch fluorierte Polyolefine und Copolyolefine und auch Polyvinylchlorid.

- Für zweischichtige Rohre müssen die Homo- oder Copolyolefine selbst reaktive, verträglich machende Gruppen tragen, wie sie z.B. durch Pfropfung mit α - ungesättigten Säuren bzw. ihren Derivaten oder durch geeignete Comonomere wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäuren oder deren Derivate zu erzielen sind.

- Die innere Schicht kann aber auch mit der Aussenschicht durch eine mit beiden verträgliche Zwischenschicht genügend fest verbunden werden. Auch dafür eignen sich in besonderem Masse Polyolefine oder Copolyolefine, die reaktionsfähige Gruppen, besonders Carboxyl- oder Säureanhydridgruppen, durch Pfropfung oder durch die genannten Comonomeren erhalten haben.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemässen Kühlflüssigkeitsleitung besteht aus einem gewellten Zweischichtrohr, das eine Innenschicht aus maleinsäuregepfropftem Polyolefin und eine Aussenschicht aus hochviskosem Polyamid 6 aufweist und durch Coextrusion hergestellt wurde.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Zeichnung beispielsweise beschrieben; in dieser zeigt;

- 20 Fig. 1 einen Längsschnitt durch eine gewellte Kühlflüssigkeitsleitung, die aus zwei coaxialen Schichten besteht;
Fig. 2 eine Querschnittsansicht entlang der Linie A-A; und
Fig. 3 ein Belastungsdiagramm.

- Fig. 1 zeigt einen Teil einer flexiblen Kühlflüssigkeitsleitung 10 mit einer ringförmig gewellten Wandung, die an ihrem gezeigten offenen Ende auf ein Rohr 16 aufgesetzt ist.

- Nach Fig. 2 besteht die Kühlflüssigkeitsleitung 10 aus zwei coaxial ineinander angeordneten Schichten 12 und 14, deren radiale Wandstärken in der Zeichnung im Vergleich zum Durchmesser leicht vergrössert dargestellt sind. Die äussere Schicht 12 ist als berstdruckfeste Schicht ausgebildet, während die innere Schicht 14 aus einem gegenüber dem Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Material besteht. Beide Schichten 12 und 14 bestehen aus miteinander verträglichen Polymeren. Wenn für die innere Schicht und die äussere Schicht Polymere gewählt werden, die miteinander nicht verträglich sind, dann ist es möglich, eine zusätzliche Zwischenschicht einzusetzen, die mit den Materialien sowohl der inneren als auch der äusseren Schicht verträglich oder verträglich gemacht ist.

- Fig. 3 zeigt als Diagramm die Bruchdehnung bei Dauerbelastung bei 120 ° C bis zu 3'000 Stunden einer erfindungsgemässen coextrudierten Kühlflüssigkeitsleitung mit 8mm Aussendurchmesser mit 0,8mm Polyamid 6-Aussenschicht vom Typ GRILON R47W40 und 0,2mm Polyolefin-Innenschicht vom Typ Polymer XE 3153 im Vergleich zu einem Monorohr mit 1,0 mm Wandstärke aus dem gleichen Polyamid 6-Typ, beide während der 120 ° C-Lagerung mit der Kühlflüssigkeit Wasser/Diethylenglykol 1 : 1 gefüllt und anschliessend geprüft. Die 50% Limite gilt für die Verwendung in der Automobil-Industrie als Eignungsgrenze.

- 40 GRILON R 47 W 40 ist ein weichmacherhaltiges PA 6 der Firma EMS-CHEMIE AG. Viskosität 20'000 Pa.s/270 ° C, 122,6 N.

Polymer XE 3153 ist ein mit ca. 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polypropylen. MFI (ASTM D 1238) 4,0 g/10 mm/230 ° C, Dichte 0,90, Schmelzpunkt 165 ° C.

- Nachfolgend sind in den Tabellen 1 und 2 einige Daten für die Herstellung von zwei Ausführungsformen mit verschiedenen grossen Durchmessern wiedergegeben.

50

55

TABELLE 1

5 Coextrusion von Kühlflüssigkeitsleitungen/Wellrohren

	Extruder 1	Extruder 2
	Material R 47 W 40	Material XE 3153
10	Heizung	Heizung
	Zone 1-4 245°C	Zone 1-4 240°C
	Schnecke 45mm	Schnecke 30mm
15	Kopftemperatur 245°C	
	Vakuum 100 mb	
20	Abzug 7 m/min	

TABELLE 325 Berstdruckfestigkeit coextrudierter
Kühlflüssigkeitsleitungen

30	Rohrdurchmesser	mm	18	40
	Gesamtwandstärke	mm	1	2
	Innenschicht			
35	Material	Typ	XE 3153	XE 3153
	Dicke	mm	0,2	0,2
	Aussenschicht			
40	Material	Typ	R 47 W 40	R 47 W 40
	Dicke	mm	0,8	1,8
	Berstdruck/120°C	bar	8	10

45 Patentansprüche

- 50 1. Flexible Kühlflüssigkeitsleitung (10) mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren, die aus mehreren Schichten (12, 14) von miteinander zumindest an ihren Berührungsflächen verträglichen Polymeren besteht, und die zumindest auf Teilstücken eine ringförmig oder spiralförmig gewellte Wandung aufweist.
- 55 2. Kühlflüssigkeitsleitung gemäss Anspruch 1, die zumindest aus einer inneren, gegenüber dem Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Schicht (14) und einer äusseren berstdruckfesten Schicht (12) besteht.
3. Kühlflüssigkeitsleitung gemäss Anspruch 2, bei der die äussere Schicht (12) aus einem Homo- oder Copolyamid, aus Mischungen oder Blends derselben besteht.

4. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss Anspruch 3, bei der die Homo- oder Copolyamide aus linearen aliphatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, aus aromatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen oder aus cycloaliphatischen Monomeren mit 6 bis 20 C-Atomen bestehen.
5. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss Anspruch 1 bis 4, bei der die innere Schicht (14) aus halogenierten oder nicht halogenierten Homo- oder Copolyolefinen, aus Mischungen oder Blends derselben besteht, die funktionelle mit der äusseren Schicht (12) verträglich machende Gruppen aufweisen.
6. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss Anspruch 1 bis 5, die aus zwei Schichten (12, 14) besteht.
7. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die äussere Schicht aus Polyamid 6 und die innere Schicht aus einem Copolyolefin mit aufgepfropften α -ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Derivaten besteht.
8. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss Anspruch 1 bis 4, bei der die innere Schicht (14) aus halogenierten oder nicht halogenierten Homo- oder Copolyolefinen, aus Mischungen oder Blends derselben besteht, die mit der äusseren Schicht nicht verträglich sind, wobei zwischen der inneren und der äusseren Schicht (12) eine mit diesen beiden verträgliche Zwischenschicht angeordnet ist.
9. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss Anspruch 8, bei der die innere Schicht aus chlorierten oder unchlorierten Homo- oder Copolyolefinen oder aus PVC besteht.
10. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss den Ansprüchen 6 oder 9, bei der die mit der äusseren Schicht verträgliche innere oder Zwischenschicht ein durch Pftropfung oder Copolymerisation mit funktionellen Gruppen versehenes Polyolefin bzw. Copolyolefin ist.
11. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, bei der die Wandstärke der äusseren berstdruckfesten Schicht (12) 25% bis 95% der Gesamtwandstärke ausmacht.
12. Kühlfliissigkeitsleitung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, bei der die Berstdruckfestigkeit bei 100° C über 8 bar liegt.
13. Verfahren zur Herstellung von Kühlfliissigkeitsleitungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 12 durch Coextrusion.

FIG. 1

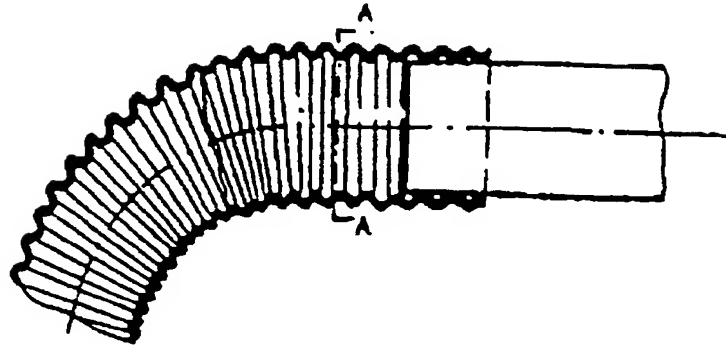


FIG. 2

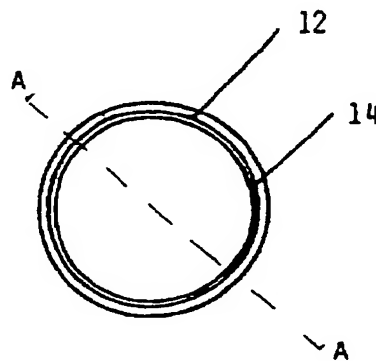
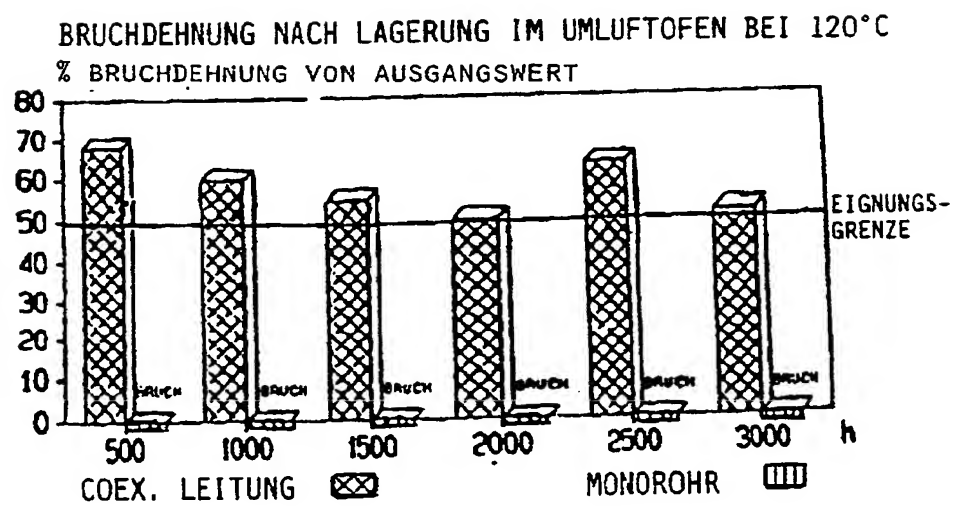


FIG. 3





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 436 923 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90125395.5

(51) Int. Cl.⁵: F16L 11/118

(22) Anmeldetag: 23.12.90

(30) Priorität: 09.01.90 DE 4000434

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.07.91 Patentblatt 91/29

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI SE

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 29.04.92 Patentblatt 92/18

(71) Anmelder: EMS-INVENTA AG
Selnastrasse 16
CH-8001 Zürich(CH)

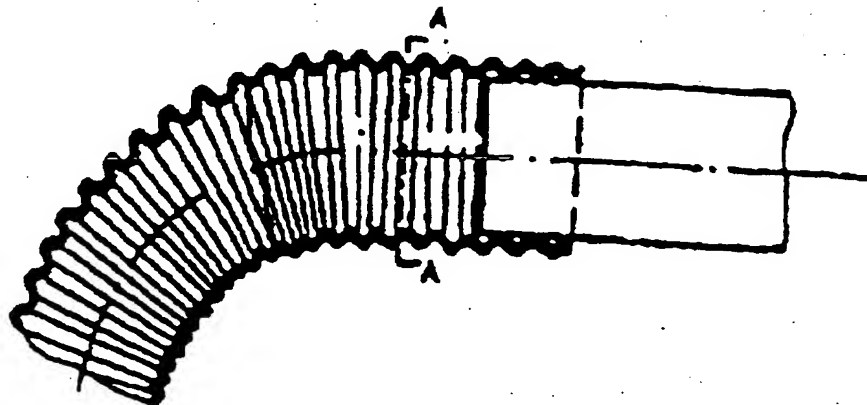
(72) Erfinder: Kerschbaumer, Franz, Dr. rer. nat.,
Dipl.-Chem.
Ringstrasse 54
CH-7000 Chur(CH)

(54) Flexible Kühlflüssigkeitsleitungen.

(57) Flexible Kühlflüssigkeitsleitung (10) für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren, die aus mehreren Schichten (12,14) aus verschiedenen Polymeren aufgebaut ist, die zumindest an ihren Berührungsflächen miteinander verträglich sind. Die auf der Innenseite liegende Schicht besteht aus einem gegenüber

dem Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Material, während die äussere Schicht aus einem Material mit einer den jeweiligen Erfordernissen angepassten Berstdruckfestigkeit hergestellt ist. Dabei macht die Wandstärke der berstdruckfesten äusseren Schicht 25% bis 95% der Gesamtwandstärke aus.

FIG. 1



EP 0 436 923 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 5395

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-1 175 042 (COMPOFLEX CO. LTD.)	1-6, 8, 9, 13	F16L11/118
A	* Seite 1, linke Spalte, Zeile 12 - Zeile 29 * * Seite 1, linke Spalte, Zeile 33 - Zeile 43 * * Seite 1, rechte Spalte, Zeile 59 - Zeile 81 * * Seite 2, linke Spalte, Zeile 3 - Zeile 29; Ansprüche 1-14, 19-30 *	7, 10-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			F16L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03 MAERZ 1992	Erfinder BUOTZ-OLSEN A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundstrze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (02.82) (P0403)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)